

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
28. November 2002 (28.11.2002)

PCT

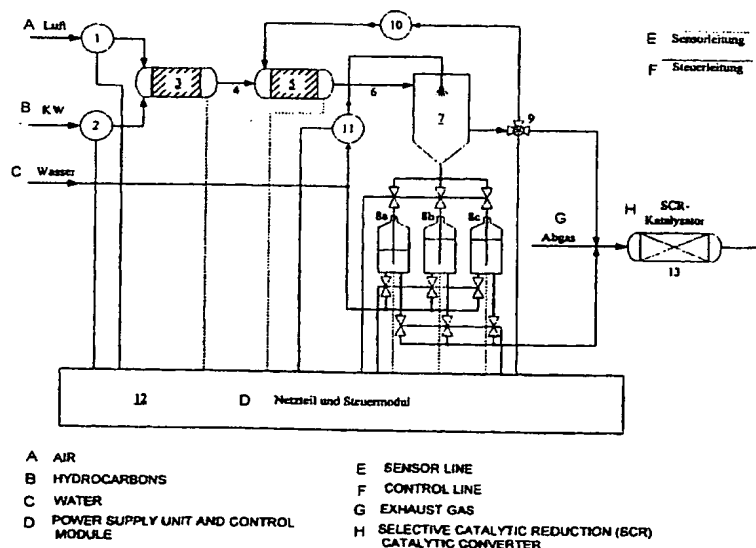
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/094420 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B01D 53/94, F01N 3/08, B01D 53/32, C01C 1/02
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/04274
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
18. April 2002 (18.04.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
101 24 548.3 19. Mai 2001 (19.05.2001) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): DEGUSSA AG [DE/DE]; Bennigsenplatz 1, 40474  
Düsseldorf (DE).
- (72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LANG, Jürgen  
[DE/DE]; Weiler Schafhof 10, 73230 Kirchheim-Teck  
(DE). SCHÜTTE, Rüdiger [DE/DE]; Im Goldenen Ring  
11, 63755 Alzenau (DE). RUDEK, Markus [DE/DE];  
Graf-Stauffenberg-Strasse 5, 63486 Bruchköbel (DE).  
GIESHOFF, Jürgen [DE/DE]; Am Burgwerksrain 10,  
63599 Biebergemünd (DE). ENGLER, Bernd [DE/DE];  
Treuener Strasse 2, 63457 Hanau (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).
- Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR CARRYING OUT THE SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NITROGEN OXIDES WITH  
AMMONIA IN THE LEAN EXHAUST GAS OF A COMBUSTION PROCESS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR SELEKTIVEN KATALYTISCHEN REDUKTION VON STICKOXIDEN MIT AMMO-  
NIAK IM MAGEREN ABGAS EINES VERBRENNUNGSPROZESSES



(57) Abstract: The invention relates to a method for carrying out the selective catalytic reduction of nitrogen oxides with ammonia in the lean exhaust gas of a combustion process executed using a first lean air/fuel mixture. According to the invention, the ammonia required for the selective reduction is obtained from a second rich air/fuel mixture, which contains nitrogen monoxide, by reducing the nitrogen monoxide in a  $\text{NH}_3$  synthesis stage to ammonia while forming a product gas stream. The ammonia produced thereby is separated out from the product gas stream and is stored in a storage medium for the requirement-orientated use during the selective catalytic reduction.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 02/094420 A1



— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

**(57) Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak im mageren Abgas eines mit einem ersten, mageren Luft/Brennstoff-Gemisch betriebenen Verbrennungsprozesses, wobei das für die selektive Reduktion benötigte Ammoniak aus einem zweiten, fetten Luft/Brennstoff-Gemisch, welches Stickstoffmonoxid enthält, durch Reduktion des Stickstoffmonoxids in einer  $\text{NH}_3$ -Synthesestufe zu Ammoniak unter Bildung eines Produktgasstromes gewonnen wird. Das gebildete Ammoniak wird vom Produktgasstrom abgetrennt und in einem Speichermedium für die bedarfsgerechte Verwendung bei der selektiven katalytischen Reduktion gespeichert.

## **Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak im mageren Abgas eines Verbrennungsprozesses**

### **Beschreibung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion von  
5 Stickoxiden mit Ammoniak im mageren Abgas eines Verbrennungsprozesses.

Stickoxide, die bei Verbrennungsprozessen entstehen, zählen zu den Hauptverursachern  
des sauren Regens und den damit verbundenen Umweltschäden. Quellen für die Stick-  
oxidabgabe in die Umwelt sind hauptsächlich die Abgase von Kraftfahrzeugen sowie  
die Rauchgase von Verbrennungsanlagen, insbesondere von Kraftwerken mit Öl-, Gas-  
10 oder Steinkohlefeuerungen oder von stationären Verbrennungsmotoren sowie von indu-  
striellen Betrieben.

Ein Kennzeichen der Abgase aus diesen Prozessen ist ihr hoher Sauerstoffgehalt, der die  
Reduktion der in ihnen enthaltenen Stickoxide erschwert. Zur Charakterisierung des  
Sauerstoffgehaltes wird häufig die Luftzahl Lambda ( $\lambda$ ) herangezogen. Hierbei handelt  
15 es sich um das auf stöchiometrische Verhältnisse normierte Luft/Brennstoff-Verhältnis  
des Luft/Brennstoff-Gemisches, mit dem der Verbrennungsprozeß betrieben wird. Bei  
stöchiometrischer Verbrennung ist die Luftzahl gleich eins. Bei überstöchiometrischer  
Verbrennung wird die Luftzahl größer 1 – das resultierende Abgas ist mager. Im umge-  
kehrten Fall spricht man von einem fetten Abgas.

20 Ein seit langem genutztes Verfahren zur Entfernung der Stickoxide aus solchen Abga-  
sen ist die sogenannte selektive katalytischen Reduktion (SCR: Selective Catalytic R-  
eduction) mit Ammoniak an einem speziell ausgelegten Reduktionskatalysator. Geeig-  
nete Katalysatoren hierfür werden zum Beispiel in den Patentschriften EP 0 367 025 B1  
und EP 0 385 164 B1 beschrieben. Sie bestehen aus einer Mischung von Titanoxid mit  
25 Oxiden des Wolframs, Siliciums, Vanadiums und anderen. Ebenso sind Katalysatoren  
auf der Basis von mit Kupfer und Eisen ausgetauschten Zeolithen bekannt. Diese Kata-  
lysatoren entfalten ihre optimale Aktivität bei Temperaturen zwischen 300 und 500 °C  
und einem Molverhältnis zwischen dem Reduktionsmittel Ammoniak und den Stickoxi-  
den von 0,6 bis 1,6. Die in den Abgasen enthaltenen Stickoxide bestehen je nach Füh-  
30 rung des Verbrennungsprozesses vor dem Katalysator zu 60 bis 90 Vol.-% aus Stick-  
stoffmonoxid.

Zur Durchführung dieses Verfahrens in Kraftfahrzeugen muß das für die selektive katalytische Reduktion benötigte Ammoniak an Bord des Fahrzeugs mitgeführt werden. Alternativ zum umweltschädlichen Ammoniak kann auch eine zu Ammoniak umsetzbare Verbindung wie zum Beispiel Harnstoff verwendet werden. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin begründet, daß der Betrieb des Motors unabhängig von der Abgasreinigung optimiert werden kann. Allerdings erfordert der großflächige Einsatz dieses Verfahrens den Aufbau einer teuren Harnstoff-Infrastruktur.

Um den Aufbau einer Harnstoff-Versorgung zu vermeiden schlägt die EP 0 773 354 A1 vor, den für die selektive katalytischen Reduktion benötigten Ammoniak an Bord des Kraftfahrzeugs aus dem mitgeführten Kraftstoff zu erzeugen. Zu diesem Zweck wird der Verbrennungsmotor alternierend mit einem magerem und einem fettem Luft/Kraftstoff-Gemisch betrieben. Das dabei gebildete Abgas wird über einen Dreiwegkatalysator und einen Katalysator für die selektive katalytische Reduktion geleitet. Während des Betriebes mit dem fetten Luft/Kraftstoff-Gemisch werden die im Abgas enthaltenen Stickoxide am Dreiwegkatalysator unter den reduzierenden Bedingungen des fetten Abgases bis zum Ammoniak reduziert. Das sich bildende Ammoniak wird vom SCR-Katalysator gespeichert. Während des Betriebes mit magerem Abgas passieren die im Abgas enthaltenen Stickoxide den Dreiwegkatalysator und werden am SCR-Katalysator unter Verbrauch des zuvor abgespeicherten Ammoniaks zu Stickstoff und Wasser reduziert.

In der DE 198 20 828 A1 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem der Verbrennungsmotor ebenfalls alternierend mit magerem und fettem Luft/Kraftstoff-Gemisch betrieben wird. Das Abgasreinigungssystem enthält hierbei drei Katalysatoren, wobei vor dem Dreiwegkatalysator des oben beschriebenen Verfahrens ein Stickoxid-Speicherkatalysator im Abgastrakt des Motors angeordnet ist. Während des Betriebs des Motors mit einem mageren Luft/Kraftstoff-Gemisch wird ein erheblicher Anteil der im Abgas enthaltenen Stickoxide vom Speicherkatalysator gespeichert, während der restliche Anteil der Stickoxide am SCR-Katalysator unter Verbrauch des zuvor abgespeicherten Ammoniaks umgesetzt wird. Während des Betriebs des Motors mit einem fetten Luft/Kraftstoff-Gemisch werden die auf dem Speicherkatalysator gespeicherten Stickoxide freigesetzt und am nachfolgenden Dreiwegkatalysator zu Ammoniak umgesetzt, welches dann auf dem SCR-Katalysator gespeichert wird.

In der EP 0 861 972 A1 wird eine Variante dieser Verfahrens beschrieben, wobei das benötigte Ammoniak ebenfalls mit Hilfe eines Dreiwegkatalysators aus den in einem fetten Abgas enthaltenen Stickoxiden an Bord des Kraftfahrzeugs synthetisiert wird. Zur

Erzeugung des fetten Abgasstromes werden einige Zylinder des Verbrennungsmotors mit einem fetten Luft/Kraftstoff-Gemisch betrieben und deren Abgas von dem mageren Abgas der restlichen Zylinder getrennt zur Synthetisierung von Ammoniak über den Dreiwegkatalysator geleitet.

- 5 Ein wesentlicher Nachteil der letzten drei Verfahren liegt im notwendigen Eingriff in das Motormanagement begründet. Durch die Notwendigkeit, die Abgaszusammensetzung zur Bildung von Ammoniak zyklisch zwischen fett und mager zu wechseln, können Optimierungspotentiale bezüglich des Motorwirkungsgrades nicht erschlossen werden. Außerdem ist es bei diesen Verfahren nur sehr schwer möglich, die produzierte  
10 Menge an Ammoniak der tatsächlich benötigten Menge anzupassen. Dies gilt insbesondere für stark wechselnde Lastbedingungen des Motors.

- In der DE 199 03 533 A1 wird ein weiteres Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden in sauerstoffhaltigen Abgasen beschrieben. Hierbei wird zusätzlich zum mageren Abgas des Motors ein fetter Gasstrom unabhängig vom Motorbetrieb erzeugt, welcher zur Bildung des für die Reduktion benötigten Ammoniaks in einem elektrischen Gasentladungsplasma behandelt wird. Dieser fette Abgasstrom kann  
15 zum Beispiel durch einen separaten Brenner erzeugt werden, der mit einem unterstöchiometrischen Luft/Kraftstoff-Gemisch betrieben wird und ein Stickoxid enthaltendes Abgas liefert. Die hier vorgeschlagene plasmakatalytische Ammoniaksynthese ist  
20 energetisch und apparatetechnisch effektiver als die Lösung gemäß der letztgenannten drei Verfahren.

- Das Verfahren der DE 199 03 533 A1 entkoppelt zwar die Synthese von Ammoniak vom Abgas des Verbrennungsmotors, aber auch bei diesem Verfahren bereitet es große Probleme, die Produktion des Ammoniaks der benötigten Menge bei wechselnden Lastbedingungen schnell anzupassen.  
25

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein alternatives Verfahren für die Entfernung der Stickoxide aus Abgasen von Verbrennungsprozessen anzugeben, welches das für die selektive katalytische Reduktion benötigte Ammoniak unabhängig vom Verbrennungsprozeß erzeugt und es ermöglicht, die Dosierung des Ammoniaks den möglicherweise schnell wechselnden Bedingungen des Verbrennungsprozesses anzupassen.  
30

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak im mageren Abgas eines mit einem ersten, mageren Luft/Brennstoff-Gemisch betriebenen Verbrennungsprozesses oder Wärmekraftmaschi-

ne, wobei das für die selektive Reduktion benötigte Ammoniak aus einem zweiten, fetten Luft/Brennstoff-Gemisch, welches Stickstoffmonoxid enthält, durch Reduktion des Stickstoffmonoxids in einer  $\text{NH}_3$ -Synthesestufe zu Ammoniak unter Bildung eines Produktgasstromes gewonnen wird. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß das gebildete Ammoniak vom Produktgasstrom abgetrennt und in einem Speichermedium für die bedarfsgerechte Verwendung bei der selektiven katalytischen Reduktion gespeichert wird.

Wenn im folgenden von Ammoniak die Rede ist, so schließt dies auch Verbindungen ein, die beispielsweise durch thermische Einwirkung oder durch Hydrolyse leicht zu Ammoniak umgesetzt werden können. Hierzu zählen zum Beispiel Harnstoff, Ammoniumcarbonat, Ammoniumcarbamat und andere Derivate des Ammoniaks.

Bei der vorliegenden Erfindung wird die Bildung des Ammoniaks von den Bedingungen des Verbrennungsprozesses abgekoppelt, indem der Verbrennungsprozeß mit einem ersten Luft/Brennstoff-Gemisch betrieben und das Ammoniak aus einem zweiten Luft/Brennstoff-Gemisch erzeugt wird, welches unabhängig vom ersten Luft/Brennstoff-Gemisch zur Verfügung gestellt wird. Im Gegensatz zu der Vorgehensweise in der DE 199 03 533 A1, auf die bezüglich des Standes der Technik verwiesen wird, wird das gebildete Ammoniak jedoch nicht momentan/unmittelbar für die selektive katalytische Reduktion zur Verfügung gestellt, sondern in einem Speichermedium zwischengespeichert. Dies ermöglicht es, das Ammoniak in einem stationären, wirkungsgradoptimierten Prozeß zu erzeugen und das Ammoniak aus der Gasphase in die Flüssigphase zu überführen (Reduzierung des zu handhabenden Stoffstroms um Faktor 1000). Die Bildung von Ammoniak wird dabei so betrieben, daß stets für alle wesentlichen bzw. für alle vorkommenden Betriebszustände des Verbrennungsprozesses ausreichend gespeichertes Ammoniak zur Verfügung steht. Sollte wegen momentan geringen Ammoniakbedarfs die Speicherkapazität voll ausgelastet sein, so kann die Bildung des Ammoniaks vorübergehend unterbrochen werden.

Erfindungsgemäß wird also für den Prozeß der selektiven katalytischen Reduktion das zuvor gespeicherten Ammoniak verwendet. Dies ermöglicht es, den benötigten Ammoniak auch bei schnell wechselndem Bedarf mit hoher Genauigkeit in den Abgasstrom vor dem SCR-Katalysator aufzugeben.

Zur Bildung von Ammoniak in der  $\text{NH}_3$ -Synthesestufe muß das zweite Luft/Brennstoff-Gemisch Stickstoffmonoxid enthalten. Das benötigte Stickstoffmonoxid kann in einer NO-Synthesestufe mittels eines thermischen Plasmas zum Beispiel in einer elektrischen

Bogenentladung oder in einer Funkenentladung aus Luft gewonnen werden. Das resultierende Gasmisch wird dann durch Zufuhr von Brennstoff angefettet und der molekulare Sauerstoff umgesetzt. Alternativ kann gemäß der DE 199 03 533 A1 eine unterstöchiometrische Verbrennung vorgenommen werden, das heißt das zweite  
5 Luft/Brennstoff-Gemisch wird in einer NO-Synthesestufe zur Bildung von Stickstoffmonoxid einer thermischen Verbrennung unterworfen, die für die Bildung von Stickstoffmonoxid optimiert ist.

Bevorzugt wird zur Bildung des im zweiten Luft/Brennstoff-Gemisch enthaltenen Stickstoffmonoxids ein fettes Luft/Brennstoff-Gemisch in einer NO-Synthesestufe mittels einer elektrischen Gasentladung behandelt, wobei die NO-Bildung und die Sauerstoffumsetzung quasi gleichzeitig stattfindet.  
10

Das die NO-Synthesestufe verlassende Gasmisch enthält neben dem gebildeten Stickstoffmonoxid und restlichem Brennstoff noch Wasserdampf, Stickstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und gegebenenfalls weitere Reaktionsprodukte. Dieses Gasmisch  
15 wird nun zur Bildung von Ammoniak in der  $\text{NH}_3$ -Synthesestufe zu Ammoniak umgesetzt. Bevorzugt geschieht dies wieder in einer „kalten“ elektrischen Gasentladung in Gegenwart eines Katalysators. Geeignete Katalysatoren hierfür werden zum Beispiel in der DE 199 03 533 A1 genannt.

Der die  $\text{NH}_3$ -Synthesestufe verlassende Produktgasstrom wird nicht, wie aus dem Stand der Technik bekannt, direkt zur selektiven katalytischen Reduktion des momentanen Stickoxidgehaltes im Abgas des Verbrennungsmotors verwendet. Das im Produktgasstrom enthaltene Ammoniak wird erfindungsgemäß zunächst vom Produktgasstrom abgetrennt und in einem Speichermedium gespeichert. Die Abtrennung des Ammoniaks vom Produktgasstrom erfolgt bevorzugt in einem Ammoniak-Wäscher, wobei die  
25 Waschflüssigkeit gleichzeitig als Speichermedium für Ammoniak dient. Als Waschflüssigkeit und Speichermedium wird vorteilhafterweise Wasser eingesetzt, da es eine hohe Löslichkeit für Ammoniak aufweist.

Der vom Ammoniak befreite Produktgasstrom kann dem Abgasstrom des Verbrennungsprozesses zugemischt oder teilweise wieder dem Eingang der NO- oder  $\text{NH}_3$ -Synthesestufe zugeführt werden. Letztere Variante ist besonders vorteilhaft, da im Produktgasstrom neben Ammoniak auch noch restliches, nicht umgesetztes Stickstoffmonoxid enthalten ist, welches nur eine geringe Löslichkeit in Wasser hat und daher den Ammoniak-Wäscher ungehindert verläßt. Durch Rückführen dieses ungenutzten Stick-  
30

stickstoffmonoxids in die  $\text{NH}_3$ -Synthesestufe erhöht sich der Wirkungsgrad der Ammoniakbildung.

Der Rückführung des Produktgasstromes nach Entfernen des Ammoniaks kommt auch noch aus folgendem Grund eine besondere Bedeutung zu. Im Temperaturbereich zwischen 0 und 300 °C, insbesondere zwischen 60 und 200 °C, treten sogenannte NO- $\text{NH}_3$ -Oszillationen auf, das heißt im Produktgasstrom finden sich nach Verlassen der  $\text{NH}_3$ -Synthesestufe zeitlich schwankende Konzentrationen von Stickstoffmonoxid und Ammoniak. Dies wurde von J. Lang 1999 erstmals berichtet („Experimentelle Untersuchungen zu plasmakatalytischen Effekten mit Barrierenentladungen“, Dissertation der Universität Fredericiana Karlsruhe 06.07.1999). Diese Oszillationen sind für das Verfahren gemäß der DE 199 03 533 A1 besonders schädlich, da damit eine korrekte Anpassung der Ammoniakproduktion an den momentanen Ammoniakbedarf erschwert wird.

Die vorliegende Erfindung löst dieses Problem nun dadurch, daß das in der  $\text{NH}_3$ -Synthesestufe gebildete Ammoniak in einem Speichermedium zwischengespeichert wird. Die Konzentrationsschwankungen des Ammoniaks im Speichermedium sind gegenüber den Konzentrationsschwankungen im Produktgasstrom der  $\text{NH}_3$ -Synthesestufe gering, so daß eine genaue Dosierung des Reduktionsmittels Ammoniak für den SCR-Prozeß möglich wird.

In einer speziellen Ausführungsform des Verfahrens wird das Speichermedium hinter der  $\text{NH}_3$ -Synthesestufe zusammen mit der  $\text{NH}_3$ -Synthesestufe in einem einzigen Reaktor angeordnet. Besonders günstige Verhältnisse ergeben sich, wenn die Ammoniakbildung in der  $\text{NH}_3$ -Synthesestufe und die Absorption von Ammoniak parallel am selben Ort ablaufen. Dies erhöht die Effizienz der Ammoniakbildung, da das gebildete Ammoniak sofort aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt wird. Dies kann zum Beispiel dadurch geschehen, daß das Speichermedium Wasser partiell durch die  $\text{NH}_3$ -Synthesestufe gepumpt wird (Segmentierung der  $\text{NH}_3$ -Synthesestufe).

Bei der Bildung von Stickstoffmonoxid in der NO-Synthesestufe aus einem Luft/Brennstoff-Gemisch, sei es durch eine unterstöchiometrische Verbrennung oder/und durch eine Gasentladung, bilden sich neben Stickstoffmonoxid noch Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und gegebenenfalls weitere Reaktionsprodukte. Die Anwesenheit von Kohlendioxid ist dabei erwünscht, da es durch Bildung von Ammoniumcarbonat oder Ammoniumhydrogencarbonat, welches ebenfalls leicht in Wasser löslich ist, die Effizienz des Waschprozesses verbessert.



Das vorgeschlagene Verfahren eignet sich prinzipiell für die Entfernung von Stickoxiden aus mageren Abgasen von unterschiedlichen Verbrennungsprozessen durch selektive katalytische Reduktion. Besonders geeignet ist es jedoch für die Abgasreinigung von Verbrennungsmotoren in Kraftfahrzeugen, die mit einem mageren Luft/Kraftstoff-Gemisch betrieben werden, also von Dieselmotoren und sogenannten Magermotoren. Das Verfahren erlaubt dabei die Bildung von Ammoniak an Bord des Kraftfahrzeuges. Der Aufbau einer teuren Infrastruktur für die Betankung von Fahrzeugen mit einer Ammoniaklösung oder einer Harnstofflösung ist für das vorgeschlagene Verfahren nicht notwendig. Lediglich das Speichermedium, also Wasser, muß von Zeit zu Zeit nachgefüllt werden, da es zusammen mit dem gelösten Ammoniak und gegebenenfalls weiteren gelösten Ammoniumverbindungen direkt in das Abgas des Verbrennungsmotors vor dem Kontakt mit dem SCR-Katalysator eingedüst wird.

Wie schon ausgeführt, wird die selektive katalytische Reduktion durch bedarfsgerechte Dosierung des Speichermediums mit dem im Speichermedium gelösten Reduktionsmittel versorgt. Durch die Betriebsweise der NO- und NH<sub>3</sub>-Synthesestufen kann sichergestellt werden, daß die Menge des Speichermediums und die Konzentration des darin gelösten Ammoniaks für die Versorgung des SCR-Prozesses auch bei schnellen Lastwechseln des Verbrennungsmotors stets ausreichend ist.

Im Unterschied zu den bekannten Verfahren aus dem Stand der Technik, welche ebenfalls mit einer Bildung des Ammoniaks an Bord des Fahrzeugs arbeiten, wird nach dem vorgeschlagenen Verfahren das Ammoniak unabhängig vom momentanen Bedarf der Abgasreinigung produziert und im Speichermedium vorgehalten. Dies ermöglicht es, den Prozeß für die Bildung von Ammoniak zu optimieren und so seinen Wirkungsgrad zu steigern.

Besonders vorteilhaft können für die Ammoniaksynthese Mikroreaktorsysteme eingesetzt werden, die sich zum einen durch einen geringen Raumbedarf und zum anderen durch eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute auszeichnen. Alle drei Stufen des vorgeschlagenen Prozesses, das heißt die NO-Synthesestufe, die NH<sub>3</sub>-Synthesestufe und der Ammoniak-Wäscher, können in Mikroreaktoren durchgeführt werden. Besonders vorteilhaft erweist sich dieses Prinzip für die NO-Synthesestufe. Zur Optimierung des Wirkungsgrades der NO-Bildung ist es erforderlich, das gebildete Stickstoffmonoxid möglichst schnell aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Dies geschieht durch Quenschen, das heißt durch Abschrecken des Reaktionsgemisches, an den im Vergleich zum Volumen sehr großen Oberflächen des Mikroreaktors.

Das Verfahren wird nun an Hand der Figuren 1, 2 und 3 näher erläutert. Es zeigen:

**Figur 1:** Mögliche Ausführungsform eines Plasmareaktors mit beidseitig behinderter dielektrischer Barrieren-Entladung zwischen parallelen, flächigen Elektroden und einer Füllung aus pelletiertem Speichermaterial.

5 **Figur 2:** Mögliche Ausführungsform eines Funken-Plasmareaktors

**Figur 3:** Verfahrensschema

10 Der  $\text{NH}_3$ -Synthesestufe kommt im vorliegenden Verfahren eine besondere Bedeutung zu, da von ihr die Effizienz des Gesamtprozesses wesentlich beeinflusst wird. Bevorzugt wird Ammoniak in der  $\text{NH}_3$ -Synthesestufe durch ein plasmakatalytisches Verfahren erzeugt.

Es können unterschiedliche Gasentladungstypen zur Behandlung des Produktgasstromes aus der  $\text{NO}$ -Synthesestufe eingesetzt werden. Geeignet sind Hochfrequenzentladungen, auch mit Frequenzen oberhalb 250 MHz (Mikrowellenentladungen), Corona-Entladungen und dielektrisch behinderte Entladungen, auch Barrieren-Entladungen genannt.  
15 Ebenso geeignet sind Mischformen dieser elektrischen Gasentladungen, die gegebenenfalls kapazitiv oder induktiv angekoppelt werden können. Bevorzugt werden Barrieren-Entladungen verwendet. Der Stand der Technik zur plasmakatalytischen Ammoniak-synthese mit Barrieren-Entladungen wird in der Dissertation von Jürgen E. Lang „Experimentelle Untersuchungen zu plasmakatalytischen Effekten mit Barrieren-  
20 Entladungen“; Logosverlag, Berlin 1999, eingehend beschrieben.

Eine Barrieren-Entladung kann zwischen zwei metallischen Elektroden erzeugt werden, von denen wenigsten eine mit einem Dielektrikum belegt ist, welches eine Funken- oder Bogenbildung zwischen den beiden metallischen Elektroden verhindert. Statt dessen bildet sich eine Vielzahl von kurzzeitigen und räumlich eng begrenzten Mikroentladungen aus, deren Entladungsdauer, und Energiemenge durch das Dielektrikum begrenzt  
25 wird. Geeignete Dielektrika sind Keramiken, Glas, Porzellan oder isolierende Kunststoffe wie zum Beispiel Teflon. Weitere geeignete Materialien sind in der VDE 0303 und DIN 40685 beschrieben.

30 Barrieren-Entladungen können bei Drücken zwischen 0,1 mbar und 10 bar betrieben werden. Die elektrische Anregung der Entladung erfolgt durch Anlegen einer veränderlichen Spannung an die Elektroden. Je nach Druck im Entladungsraum, Abstand der Elektroden, Frequenz und Amplitude der Wechselspannung bilden sich beim Über-

schreiten einer Zündspannung räumlich und zeitlich statistisch verteilte Entladungen von nur wenigen Nanosekunden Dauer aus.

Figur 1 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Plasmareaktors (21) beispielsweise zur plasmakatalytischen Synthese von  $\text{NH}_3$ , in dem eine dielektrische Barrieren-Entladung besonders vorteilhaft auf der Oberfläche des Katalysators gezündet werden kann. (22) und (23) bezeichnen beispielsweise zwei metallische Elektroden, die sich gegenüberstehen und mit einer Wechselspannungsquelle (25) verbunden sind. Zur Unterbindung der Ausbildung eines Entladungsbogens zwischen den beiden Elektroden sind beide Elektroden mit einem Dielektrikum (24) belegt. Eine solche Entladung wird als beidseitig dielektrisch behindert bezeichnet. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, nur eine der Elektroden mit einem Dielektrikum zu belegen. In diesem Fall bildet sich eine einseitig dielektrisch behinderte Gasentladung aus, die bevorzugt mit unipolaren Impulsen betrieben wird.

Durch Anlegen einer Wechselspannung an die beiden Elektroden kommt es bei ausreichender Spannung zu der gewünschten Entladung. Die benötigte Spannung hängt von dem freien Abstand  $d$  zwischen Dielektrikum und Gegenelektrode, vom verwendeten Dielektrikum sowie vom Druck in der Entladungsstrecke, von der Gaszusammensetzung und von eventuell vorhandenen Einbauten zwischen den Dielektrika im Entladungsraum ab. Der Abstand  $d$  wird bevorzugt zwischen 0,01 und 10 mm eingestellt. Die benötigten Spannungen können 10 Vp bis 100 kVp; bevorzugt 100 Vp bis 15 kVp, besonders bevorzugt 500Vp bis 1,5kVp in einem Mikrosystem betragen. Die Frequenz der Wechselspannung liegt zwischen 10 Hz und 30 GHz, bevorzugt zwischen 50 Hz und 250 MHz.

Der Plasmareaktor von Figur 1 ist zur Durchführung des Verfahrens mit einem geeigneten Katalysator in Form von Pellets (26) gefüllt. Die elektrische Entladung findet vor allen Dingen in Form von Gleitentladungen an der Oberfläche der Pellets statt. Dadurch wird die Konzentration an Ionen und Radikalen in räumlicher Nachbarschaft der Oberfläche des Katalysators erhöht, was zu einer verbesserten Umsetzung des im Produktgasstrom enthaltenen Stickstoffmonoxids zu Ammoniak führt.

Die Katalysatorpellets bestehen bevorzugt aus mindestens einem feinteiligen Trägermaterial ausgewählt aus der Gruppe Aluminiumoxid, Titanoxid, Zirkonoxid, Ceroxid, Siliciumdioxid, Magnesiumoxid oder deren Mischoxide und/oder Zeolithen. Die Trägermaterialien können außerdem durch Abscheiden der Edelmetalle der Platingruppe, insbesondere Platin, Palladium, Rhodium und Iridium, in hochdisperser Form auf ihrer

Oberfläche katalytisch aktiviert werden. Zu diesem Zweck sollte die spezifische Oberfläche der Trägermaterialien wenigstens  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  (gemessen nach DIN 66132) betragen. Wegen der geringen Temperaturbelastung in einer Barrieren-Entladung können auch Materialien mit geringerer Temperaturbeständigkeit wie beispielsweise Kunststoffe oder Fasern sowie sogenannte Mikrotubes eingesetzt werden.

Zusätzlich zu den Pellets oder alternativ dazu können das Dielektrikum auf den Elektrodenoberflächen oder die Elektrodenoberflächen selbst mit einer katalytisch aktiven Schicht versehen sein. Ihre Zusammensetzung kann der soeben beschriebenen Zusammensetzung entsprechen. In bestimmten Anwendungsfällen kann das Dielektrikum auf den Elektrodenoberflächen selbst als katalytisch aktive Schicht ausgebildet sein. Voraussetzung hierfür ist, daß die Isolationswirkung der Schicht den Anforderungen einer dielektrisch behinderten Entladung genügt.

Die Elektroden des Plasmareaktors können als parallel zueinander ausgerichtete flächige Gebilde aufgebaut sein oder eine koaxiale Anordnung mit einer Mittenelektrode, die von einer Rohrelektrode umgeben ist, bilden. Zur Erleichterung der Ausbildung von Entladungen können räumliche Inhomogenitäten vorgesehen sein, die zu lokalen Feldüberhöhungen und damit zur Ausbildung der Entladung führen. Die dielektrischen Platten (24) auf den Elektroden (22) und (23) können zum Beispiel mit gewellten Oberflächen in Form eines Kammes ausgerüstet werden (J. Lang und M. Neiger, WO 98/49368, sowie dort zitierte Sekundärliteratur).

Wie aus der Literatur bekannt ist, ist die eingekoppelte Elektronenenergie bei einer Plasmaentladung abhängig vom Produkt aus Elektrodenabstand  $d$  und Druck  $p$  ( $d \cdot p$ ), so daß bei konstantem Gasdruck allein über die Änderung der Geometrie des Reaktors, bestimmte Radikalreaktionen im Plasma gefördert beziehungsweise unterdrückt werden können. Für das vorgeschlagene Verfahren sollte das Produkt aus Elektrodenabstand und Druck im Bereich zwischen  $0,1$  und  $100 \text{ mm} \cdot \text{bar}$  liegen.

Die Entladung kann über verschiedenartige Wechselspannungen angeregt werden. Für eine hohe Elektronendichte und möglichst gleichzeitige Ausbildung der Entladung im gesamten Entladungsraum des Reaktors sind pulsformige Anregungsspannungen besonders geeignet. Die Impulsdauer bei Pulsbetrieb richten sich nach dem Gassystem und liegen bevorzugt zwischen  $10 \text{ ns}$  und  $1 \text{ ms}$ . Die Spannungsamplituden können  $10 \text{ Vp}$  bis  $100 \text{ kVp}$ ; bevorzugt  $100 \text{ Vp}$  bis  $15 \text{ kVp}$  besonders bevorzugt  $500 \text{ Vp}$  bis  $1,5 \text{ kVp}$  in einem Mikrosystem betragen. Diese gepulsten Gleichspannungen können auch von hohen Wiederholraten (von  $10 \text{ MHz}$  im Fall der  $10 \text{ ns}$ -Impulse (Tastverhältnis

10:1) bis zu niedrigen Frequenzen hin (10 bis 0,01 Hz) gefahren und moduliert werden beispielsweise als „Burstfunktionen“, um die Reaktion von adsorbierten Spezies zu ermöglichen.

5 Bevorzugt werden für die vorgeschlagene  $\text{NH}_3$ -Synthese gepulste Barrieren-Entladungen eingesetzt. Es wurde gefunden, daß durch elektrisches Pulsen einer Barrieren-Entladung sich der spezifische Energieaufwand je  $\text{NH}_3$ -Molekül von bisher 7 eV auf 3 eV je Ammoniak-Molekül reduzieren läßt. Weiterhin wurde gefunden, daß bezogen auf das eingesetzte NO überstöchiometrisch – hier beispielsweise zehnfach und mehr – Ammoniak-Konzentrationen von über 1 Vol.-% im Gasstrom erreicht werden können.  
10 Dadurch wird es erstmals möglich, unabhängig vom Abgasstrom ein dem Harnstoff gleichwertiges Reduktionsmittel zu synthetisieren, wofür nun ein Mikrosystem nach der eingangs genannten Verfahrensstruktur vorgeschlagen wird.

Der Reaktor der  $\text{NH}_3$ -Synthesestufe kann aus jedem elektrisch und thermisch geeigneten Material hergestellt werden. Insbesondere sind Kunststoffe, Keramiken und Gläser zu nennen. Ebenso sind hybride Konstruktionen aus verschiedenen Materialien möglich.  
15

Zur Bildung von Stickstoffmonoxid in der NO-Synthesestufe werden bevorzugt Gasentladungsplasmen eingesetzt. Es können unterschiedliche Gasentladungstypen verwendet werden. Geeignet sind Hochfrequenzentladungen, auch mit Frequenzen oberhalb 250 MHz (Mikrowellenentladungen), Corona-Entladungen, Funkenentladungen, Bogenentladungen, unterbrochene Bogenentladungen und dielektrisch behinderte Entladungen, auch Barrieren-Entladungen genannt. Ebenso geeignet sind Mischformen dieser elektrischen Gasentladungen, die gegebenenfalls kapazitiv oder induktiv angekoppelt werden können. Bevorzugt werden Bogenentladungen oder Funkenentladungen, besonders bevorzugt werden Funkenentladungen oder Bogenentladungen in kleinen Strukturen mit einer Schlagweite zwischen 10 Mikrometer und 10 Millimeter verwendet.  
20  
25

Figur 2 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Funkenplasmareaktors für die Synthese von NO (NO-Synthesestufe). Zur Erzeugung von Funkenentladungen (30) zwischen den beiden Spitzen (33) und (34) wird mit Hilfe eines Schalters (32) die am Kondensator (31) anstehende Spannung an die Spitzen angelegt. Durch den Kondensator ist die für eine Entladung zur Verfügung stehende Energie beschränkt. Der Kondensator wird nach Entladung wieder durch die Spannungsversorgung (35) aufgeladen. Das Schließen des Schalters (32) führt zu einem elektrischen Überschlag zwischen den zwei Spitzen  
30

(33) und (34) (Durchschlag der Gasstrecke), das heißt zur Ausbildung impulsförmiger Entladungen, sogenannter Funkenentladungen (30). Die zeitliche und räumliche Entwicklung der Funkenentladung hängt von zahlreichen Parametern ab: Druck, Gasart, Elektrodengeometrie, Elektrodenmaterial, Elektrodenabstand, äußere Beschaltungsdaten des elektrischen Kreises usw.; und stellt einen sehr komplizierten dynamischen Prozeß dar.

Im elektrischen Funken (30) werden Gastemperaturen von mehr als 10000 K erreicht, was die Bildung von NO bei einer Entladung in Luft sehr effizient ermöglicht. Es wurde gefunden, daß circa 10 bis 20 eV je NO-Molekül an elektrischer Energie hierzu aufgewendet werden müssen. Wie schon erläutert, ist es zur Optimierung des Wirkungsgrades der NO-Bildung erforderlich, das gebildete Stickstoffmonoxid möglichst schnell zum Beispiel durch Kontakt mit kalten Flächen abzukühlen. Daher sind auch für die Durchführung dieses Prozesses Mikroreaktoren mit ihren im Vergleich zum Volumen sehr großen Oberflächen hervorragend geeignet.

Funkenentladungen können bei Drücken zwischen 0,1 mbar und 10 bar betrieben werden. Die elektrische Anregung der Entladung erfolgt durch Anlegen einer Wechselspannung an die Elektroden. Je nach Druck im Entladungsraum, Abstand der Elektroden, Frequenz und Amplitude der Wechselspannung bilden sich beim Überschreiten einer Zündspannung Entladungen aus. Das heiße Plasma hat relativ zu seinem Volumen eine große kalte Oberfläche, was u. a. neben den Reaktorwänden den Quenschproß bewerkstelligt (Schreckraten von bis zu  $10^8$  K/s [0,1 Gigakelvin je Sekunde]). Die Entladungsdauer hängt von der Anregung und elektrischen Beschaltung des Entladungskreises ab und liegt zwischen 1 Mikrosekunde und einigen Sekunden, bevorzugt im Bereich von einigen Millisekunden.

Wenn von Wechselspannung die Rede ist, so schließt dies auch gepulste Gleichspannungen oder Spannungen beliebigen zeitlichen Verlaufs ein.

Wie erläutert, kommt es durch Anlegen einer ausreichenden Wechselspannung an die beiden Elektroden zu der gewünschten Entladung. Die benötigte Spannung hängt von dem freien Abstand  $d$  (Schlagweite) zwischen den Elektroden sowie vom Druck in der Entladungsstrecke, von der Gaszusammensetzung und von eventuell vorhandenen Einbauten zwischen den Spitzen im Entladungsraum ab. Der Abstand  $d$  wird bevorzugt zwischen 0,01 und 10 mm eingestellt. Die benötigten Spannungen können 10 Vp bis 100 kVp; bevorzugt 100 Vp bis 15 kVp besonders bevorzugt 500Vp bis 1,5kVp in ei-

nem Mikrosystem betragen. Die Frequenz der Wechselspannung liegt zwischen 10 Hz und 30 GHz, bevorzugt zwischen 50 Hz und 250 MHz.

Der Plasmareaktor von Figur 2 kann zur Durchführung des Verfahrens mit einem geeigneten Katalysator in Form von Pellets oder Granulat gefüllt sein. Die elektrische Entladung findet hier vor allen Dingen in Form von Gleitfunkenentladungen an der Oberfläche der Pellets statt. Es können, wie schon hinsichtlich Mikroreaktoren erläutert, dadurch noch höhere Schreckraten erreicht werden. Weiterhin wird dadurch die Konzentration an Ionen und Radikalen in räumlicher Nachbarschaft der Oberfläche des Katalysators erhöht.

- 10 Wenn im folgenden von Pellets die Rede ist, so schließt dies auch Partikel, Pulver oder Puder oder sonstige Korngrößenzustände ein. Die Durchmesser können zwischen 100 Nanometer und 10 mm, bevorzugt zwischen 10 Mikrometer und 1 Millimeter variieren.

Die Katalysatorpellets bestehen bevorzugt aus mindestens einem feinteiligen Trägermaterial ausgewählt aus der Gruppe Aluminiumoxid, Titanoxid, Zirkonoxid, Ceroxid, Siliciumdioxid, Magnesiumoxid oder deren Mischoxide, und/oder Zeolithen. Die Materialien können außerdem durch Abscheiden der Edelmetalle der Platingruppe, insbesondere Platin, Palladium, Rhodium und Iridium, in hochdisperser Form auf ihrer Oberfläche oder mit Materialtypen wie z.B. Barium-Yttrium-Kupferoxide, Eisenoxide sowie durch Dotierung (z.B. Ionenimplantation) umfassender katalytisch aktiviert werden. Zu diesem Zweck sollte die spezifische Oberfläche der Trägermaterialien wenigstens 10 m<sup>2</sup>/g (gemessen nach DIN 66132) betragen. Wegen der geringen Temperaturbelastung der Elektroden in einer Funkenentladung können auch Materialien mit geringerer Temperaturbeständigkeit wie beispielsweise solche aus Kunststoffen oder Fasern sowie sogenannte Mikrotubes eingesetzt werden.

- 25 Die Elektroden des Plasmareaktors nach Figur 2 können als parallel zueinander ausgerichtete flächige Gebilde aufgebaut sein oder eine koaxiale Anordnung mit einer Mittelelektrode, die von einer Rohrelektrode umgeben ist, bilden. Zur Erleichterung der Ausbildung von nur kurz andauernden Entladungen sind räumliche Inhomogenitäten jeglicher Form (geschuppt, gekörnt wie nach einem Ätzangriff, löchrig, gebirgsähnlich, sägezahnähnlich mit scharfen Graten usw.); bevorzugt flächig verteilte Spitzen, besonders bevorzugt flächig verteilte Sägezähne, vorgesehen, die zu lokalen Feldüberhöhungen und damit zur Ausbildung der Entladung und u.a. auch zum statistischen Wandern dieser, von Spitze zu Spitze, führen.
- 30

Die Entladung kann über verschiedenartige Wechselspannungen angeregt werden. Für eine Änderung der Entladungskenngrößen Temperatur, Ionisierungsgrad usw. im Entladungsraum des Reaktors sind pulsformige Anregungsspannungen besonders geeignet. Die Impulsdauer bei Pulsbetrieb richten sich u.a. nach dem Gassystem, dem Elektrodenmaterial, der Elektrodenform sowie der Schlagweite und liegen bevorzugt zwischen 10 ns und 1 ms. Die Spannungsamplituden können 10Vp bis 100 kVp; bevorzugt 100 Vp bis 15 kVp besonders bevorzugt 500Vp bis 1,5kVp in einem Mikrosystem betragen. Diese gepulsten Gleichspannungen können auch von hohen Wiederholraten (von 10 MHz im Fall der 10 ns-Impulse (Tastverhältnis 10:1) bis zu niedrigen Frequenzen hin (10 bis 0,01 Hz) gefahren und moduliert werden beispielsweise als „Burstfunktionen“, um die Reaktion von adsorbierten Spezies zu ermöglichen.

Der Reaktor der NO-Synthesestufe kann aus jedem elektrisch und thermisch geeigneten Material hergestellt werden. Insbesondere sind Kunststoffe, Keramiken und Gläser – isolierend oder leitend – zu nennen. Ebenso sind hybride Konstruktionen aus verschiedenen Materialien möglich, so zum Beispiel mit dotiertem Diamant vergütete Oberflächen oder mit ferroelektrischem/dielektrischem Material eingeschlammte Vertiefungen. Diese Materialien der Elektrotechnik (vgl. DIN 40685) haben induktive oder kapazitive Eigenschaften und beeinflussen damit die zeitlichen und/oder elektrische Entladungsverhalten und damit die Eigenschaften oder den Charakter des erzeugten Plasmas – bspw. die Temperatur eines Funkens. Neben dieser haben auch andere elektrischen Größen wie die Spannungsamplitude sowie deren zeitlicher Verlauf Einfluß auf die Entladungseigenschaften und wirken sich bspw. auf die Standzeit der Elektroden oder auf die Effizienz der NO-Bildung aus (Entladungstemperatur).

Wie schon erläutert, bewirkt das Einschlamm von geeigneten Vertiefungen mit dielektrischem oder ferroelektrischem Material den Aufbau eines elektrischen Schaltelements, nämlich das eines Kondensators oder das einer Ferrit-Induktivität, die einerseits die bevorzugte Funkenentladung oder die temporäre Bogenentladung während der Entladung selbst von der versorgenden Strom-/Spannungsquelle entkoppelt, und diese in ihrer zeitlichen Dauer begrenzt. Thermisch heiße Entladungen kurzer Dauer sind deshalb besonders bei der NO-Synthese besonders bevorzugt, weil sie neben den kleinen Strukturen und damit kleinen Entladungsvolumina förderlich für den schon erläuterten Quenschproß sind.

Figur 3 zeigt ein Verfahrensschema für das vorgeschlagene Verfahren. Das Abgas eines hier nicht gezeigten Verbrennungsprozesses oder einer Wärmekraftmaschine wird zur Entfernung von im Abgas enthaltenen Stickoxiden über den SCR-Katalysator (13) ge-



leitet. Der Verbrennungsprozeß oder die Wärmekraftmaschine wird mit einem ersten, mageren Luft/Brennstoffgemisch betrieben. Das für die SCR-Reaktion benötigte Ammoniak wird mit dem in Figur 3 gezeigten Verfahrensschema erzeugt. Hierzu wird ein zweites, fettes Luft/Brennstoff-Gemisch (4) benötigt, welches Stickstoffmonoxid enthält. Dieses zweite Luft/Brennstoff-Gemisch wird zum Beispiel dadurch erhalten, daß mittels der Pumpen (2) und (3) Luft und Kohlenwasserstoffe (KW) in einen NO-Synthesereaktor gefördert und dort unter Bildung von NO zum Beispiel fett verbrannt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird zur Bildung von NO im NO-Synthesereaktor ein thermischer Plasmabrenner oder in einer anderen vorteilhaften Ausführungsform einen Funkenentladungsbrenner oder eine kalte Verbrennung in einem kalten Plasma eingesetzt. Bei der Pumpe (2) kann es sich um eine üblich Kraftstoff-Einspritzpumpe handeln. Funkenentladungsbrenner schließt auch Technologien ein, durch die thermisch heiße Plasmen z.B. „Lichtbögen“, kurz aber periodisch wiederholt erzeugt werden können.

- 15 Das so gebildete zweite, fette Luft/Brennstoff-Gemisch (4), welches im wesentlichen aus NO, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> sowie teiloxidierten Kohlenwasserstoffen besteht, wird im NH<sub>3</sub>-Synthesereaktor (Plasmakatalysereaktor) (5) unter der Bildung von Ammoniak behandelt.

- 20 Das im Produktgasstrom (6) am Ausgang von (5) enthaltene Ammoniak wird im Ammoniak-Wäscher (7) von den übrigen Bestandteilen abgetrennt. Als Waschflüssigkeit dient bevorzugt Wasser, welches gleichzeitig die Rolle eines Speichermediums für Ammoniak übernimmt. Die sich bildende Ammoniak-Lösung wird nicht sofort für die SCR-Reaktion verwendet, sondern zunächst zwischengespeichert. Zu diesem Zweck werden bevorzugt mehrere Speicherbehälter (8a, 8b, 8c) eingesetzt. Zur Erhöhung der Ammoniak-Konzentration in der Waschflüssigkeit ist eine Pumpe (11) vorgesehen, die die Waschflüssigkeit im Kreis führt, bis die gewünschte NH<sub>3</sub>-Konzentration erreicht ist. Jeweils einer der Behälter, zum Beispiel (8a), ist in diesen Waschkreislauf eingeschaltet, während aus einem anderen, zum Beispiel (8c), die Ammoniak-Lösung entnommen und in den Abgasstrom zur Durchführung der selektiven katalytischen Reduktion eingedüst wird. Die Dosierung der Ammoniak-Lösung wird dabei der momentanen Konzentration der Stickoxide im Abgas angepasst, um eine optimale Schadstoffumsetzung bei möglichst geringem Ammoniak-Schlupf zu gewährleisten.

- 35 Durch die Verwendung zur Abgasreinigung wird die Waschflüssigkeit verbraucht. Die verbrauchte Menge wird durch Zufuhr von frischer Waschflüssigkeit zum Waschkreislauf ersetzt.

Die Zuschaltung der Speicherbehälter zu den verschiedenen Medienströmen erfolgt über entsprechende Ventilanordnungen. In Figur 3 ist beispielhaft eine geeignete Ventilanordnung dargestellt.

Als Speichermedium für Ammoniak wird bevorzugt Wasser verwendet. Ammoniak hat  
5 eine hohe Löslichkeit in Wasser, die besonders vorteilhaft durch die simultane Absorption des ebenfalls im Produktgasstrom vorhandenen Kohlendioxids verbessert wird. Durch Reaktion beider Komponenten miteinander bilden sich Ammoniumcarbonat, Amoniumhydrogencarbonat und Carbamate. Da der Gasstrom vor Eintritt in den Ammoniak-Wäscher zwischen 60 und 300 °C, bevorzugt zwischen 60 und 150 °C, heiß ist,  
10 kann es zu einer unerwünschten Erhöhung des Wasserdampfanteils kommen. Für diesen Fall wird dem Ammoniak-Wäscher ein Kondensator nachgeschaltet oder ein Kühler in den Absorber integriert.

Das gesamte Verfahren wird mit Hilfe von Sensoren überwacht, deren Signale in einem Steuermodul (12) zur Regelung der verschiedenen Verfahrensstufen ausgewertet werden.  
15 Die Energieversorgung der Anordnung erfolgt durch entsprechende Spannungs- bzw. Stromquellen. Als Sensoren kommen alle gebräuchlichen Technologien wie z.B. Temperaturmessung mit Thermoelementen, Leitfähigkeitsmessung, Kapazitätsmessung, NH<sub>3</sub>-Sensor, NO-Sensor, Arraysensoren, Oberflächenwellensensoren, optische Sensoren usw. in Verbindung mit dynamische oder quasidynamischen Meß- und Auswerteverfahren in Frage.  
20

Im Temperaturbereich zwischen 0 und 300 °C, insbesondere zwischen 60 und 200 °C, können bei der Synthese von Ammoniak sogenannte NO-NH<sub>3</sub>-Oszillationen auftreten, das heißt: im Produktgasstrom (6) finden sich nach Verlassen des NH<sub>3</sub>-Synthesereaktors  
25 simultan und zeitlich schwankende Konzentrationen von Stickstoffmonoxid und Ammoniak. Durch diese NO-NH<sub>3</sub>-Oszillationen kann es bei hohen NO-Konzentrationen im Produktgasstrom (6) zu Verlusten dieses wertvollen Rohstoffes für die Ammoniakproduktion kommen. Bei Auftreten hoher NO-Konzentrationen im Produktgasstrom wird daher der Gasstrom nach Verlassen des Ammoniak-Wäschers (7) mit Hilfe von Pumpe (10) wieder auf den Eingang des NO- oder NH<sub>3</sub>-Synthesereaktors zurückgeführt. An-  
30 sonsten wird der Gasstrom über das von (12) gesteuerte Ventil (9) in den motorischen Abgasstrom eindosiert. In einer anderen nicht gezeigten, bevorzugten Variante wird nach dem Wäscher bspw. das Synthesegas mit Luft gemischt und das darin enthaltene NO in einem reversiblen Speicher absorbiert – z.B. BaO, der restliche Gasstrom dann über das von (12) gesteuerte Ventil (9) in den motorischen Abgasstrom eindosiert und  
35 zusammen mit diesem von Schadstoffen gereinigt. In kurzen Zeitintervallen wird dem

Synthesegas keine Luft zugegeben; dann erfolgt die Desorption von NO aus dem Speicher, das zusammen mit dem nun fett bleibenden Synthesegas auf den Eingang des NO- oder NH<sub>3</sub>-Synthesereaktors zurückgeführt wird. Für die Desorption des NO kommen alle gebräuchlichen Methoden der Chemie, z.B. auch thermische Desorption durch be-  
5 heizte Träger, usw. in Frage. In einer weiteren nicht gezeigten Variante kann bei besonders hohem Reduktionsmittelbedarf das NH<sub>3</sub> enthaltende Synthesegas (6) direkt dem Abgasstrom zugemischt werden.

Treten starke Ablagerungen z.B. von Kohlenstoff auf, die negativ auf die plasmaelektrischen Eigenschaften des Apparates wirken können, dann können diese leicht entfernt  
10 werden (Regeration), in dem für diese Aufgabe während des Betriebs ausschließlich Luft durch die Anordnung durchgesetzt wird.

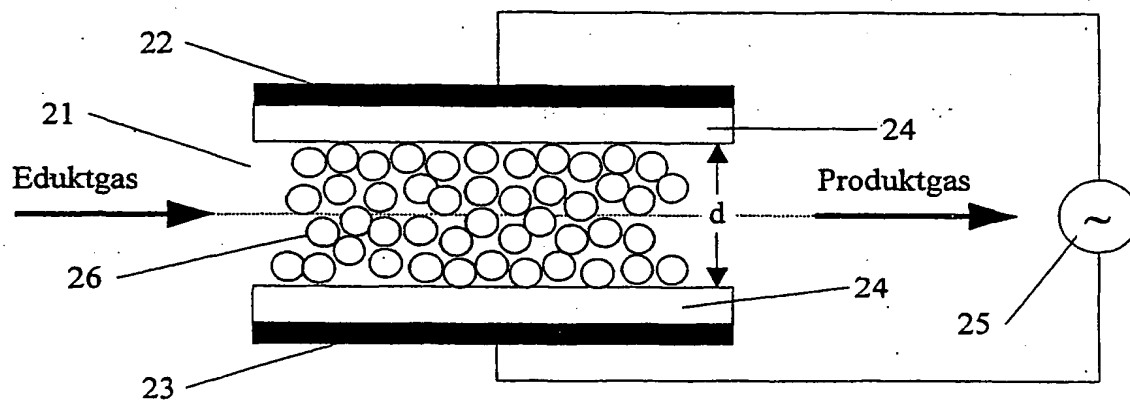
Das Steuermodul (12) kann sofern erforderlich die Steuerung und Regelung des SCR-Prozesses im Abgas beinhalten oder alternativ dazu mit einem externen Steuergerät für den SCR-Prozeß verbunden sein..

**Patentansprüche**

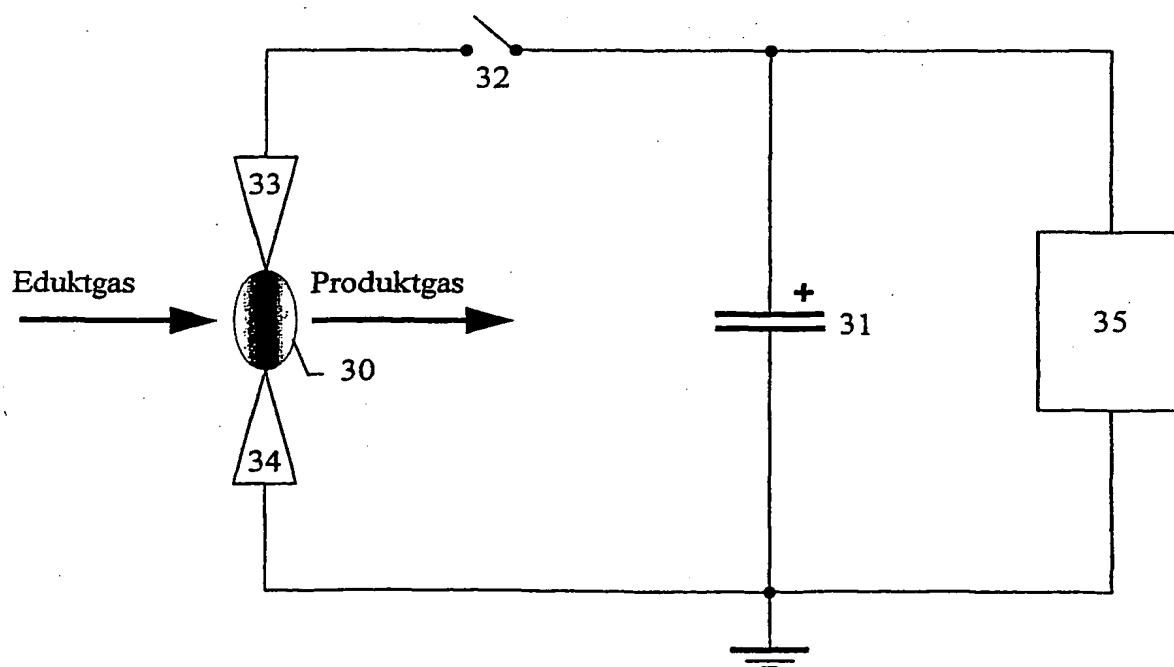
1. Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak im mageren Abgas eines mit einem ersten, mageren Luft/Brennstoff-Gemisch betriebenen Verbrennungsprozesses, wobei das für die selektive Reduktion benötigte Ammoniak aus einem zweiten, fetten Luft/Brennstoff-Gemisch, welches Stickstoffmonoxid enthält, durch Reduktion des Stickstoffmonoxids in einer  $\text{NH}_3$ -Synthesestufe zu Ammoniak unter Bildung eines Produktgasstromes gewonnen wird, dadurch gekennzeichnet,  
daß das gebildete Ammoniak vom Produktgasstrom abgetrennt und in einem Speichermedium für die bedarfsgerechte Verwendung bei der selektiven katalytischen Reduktion gespeichert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das im zweiten Luft/Brennstoff-Gemisch enthaltene Stickstoffmonoxid in einer NO-Synthesestufe mittels eines thermischen Plasmas oder einer elektrischen Bogenentladung aus Luft gewonnen und der resultierende Gasgemisch durch Zufuhr von Brennstoff angefettet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Bildung des im zweiten Luft/Brennstoff-Gemisch enthaltenen Stickstoffmonoxids ein fettes Luft/Brennstoff-Gemisch in einer NO-Synthesestufe mittels einer elektrischen Gasentladung behandelt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zweite Luft/Brennstoff-Gemisch in der NO-Synthesestufe zur Bildung von Stickstoffmonoxid einer thermischen Verbrennung unterworfen wird, die für die Bildung von Stickstoffmonoxid optimiert ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Stickstoffmonoxid enthaltende zweite Luft/Brennstoffgemisch in der  $\text{NH}_3$ -Synthesestufe in einer elektrischen Gasentladung in Gegenwart eines Katalysators zur Umsetzung von Stickstoffmonoxid zu Ammoniak behandelt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die elektrische Gasentladung in der  $\text{NH}_3$ -Synthesestufe gepulst ist und in  
Form einer Oberflächengleitentladung auf der Oberfläche des Katalysators ausge-  
bildet ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß Ammoniak vom Produktgasstrom mittels eines Ammoniak-Wäschers abge-  
trennt und von der Waschflüssigkeit absorbiert wird, die als Speichermedium für  
Ammoniak dient.
8. Verfahren nach Anspruch 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der Produktgasstrom nach Abtrennen des Ammoniaks dem Abgasstrom des  
Verbrennungsprozesses zugemischt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß ein Teil des Produktgasstromes nach Abtrennen des Ammoniaks dem Ein-  
gang der  $\text{NO}$ - oder  $\text{NH}_3$ -Synthesestufe zugeführt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Speichermedium für Ammoniak in der  $\text{NH}_3$ -Synthesestufe angeordnet  
wird, so daß Ammoniakbildung und Absorption von Ammoniak parallel ablaufen.
11. Verfahren nach Anspruch 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß Gasentladung und Speichermedium in der  $\text{NH}_3$ -Synthesestufe hintereinander  
in einem Reaktor angeordnet sind.
12. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß als Speichermedium für Ammoniak Wasser eingesetzt wird.

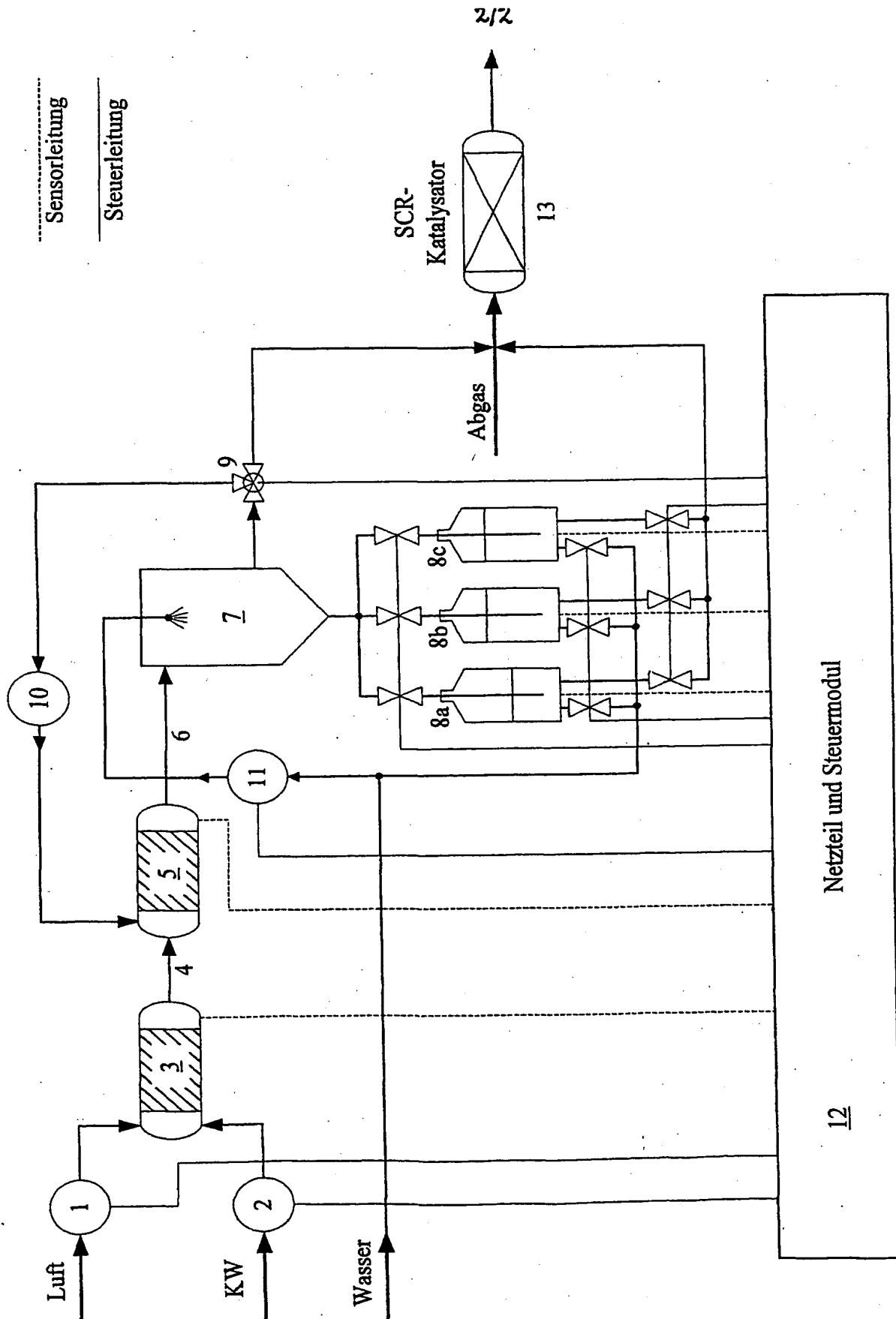
13. Verfahren nach Anspruch 12,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Absorption von Ammoniak durch die gleichzeitige Absorption von Kohlendioxid verbessert wird.
- 5 14. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß es sich bei dem Verbrennungsprozeß um die Verbrennung eines überstöchiometrisch zusammengesetzten Luft/Kraftstoff-Gemisches im Verbrennungsmotor eines Kraftfahrzeuges handelt.
- 10 15. Verfahren nach Anspruch 14,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die NO-Synthesestufe, die  $\text{NH}_3$ -Synthesestufe sowie der Ammoniak-Wäscher in Form von Mikroreaktorsystemen aufgebaut sind.



Figur 1



Figur 2





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/04274

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D53/94 F01N3/08 B01D53/32 C01C1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D F01N C01C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 802 315 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 22 October 1997 (1997-10-22) column 7, line 34 -column 9, line 8 column 20, line 29 -column 21, line 29; claims; figures 1,5,7,10	1,14
Y		2-10,12, 13
X	EP 0 796 983 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 24 September 1997 (1997-09-24) page 20, line 25 - line 46 page 24, line 52 -page 25, line 26; claims; figures 1,3,6,21-23,28-30,36-38,42-44	1,14
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 September 2002

Date of mailing of the international search report

10/10/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Eijkenboom, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 02/04274

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 773 354 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 14 May 1997 (1997-05-14) column 3, line 33 -column 9, line 33; figures 1,4A,4B ----	1,14
X	EP 0 723 805 A (TOYOTA MOTOR CO LTD ;TOYODA CHUO KENKYUSHO KK (JP)) 31 July 1996 (1996-07-31) page 3, line 30 -page 4, line 21 page 6, line 113 -page 7, line 8; figures ----	1,14
Y	DE 199 03 533 A (DEGUSSA) 10 August 2000 (2000-08-10) cited in the application the whole document ----	2-6,8
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199443 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1994-346925 XP002214784 & JP 06 271312 A (HITACHI Zosen CORP), 27 September 1994 (1994-09-27) abstract -----	7,9,10, 12,13

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/04274

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0802315	A	22-10-1997	JP 10002219 A	06-01-1998
			DE 69713832 D1	14-08-2002
			EP 0802315 A2	22-10-1997
			KR 202811 B1	15-06-1999
			US 5974793 A	02-11-1999
EP 0796983	A	24-09-1997	JP 9317446 A	09-12-1997
			EP 0796983 A1	24-09-1997
			US 5964088 A	12-10-1999
			AU 696257 B2	03-09-1998
			AU 7339496 A	29-05-1997
			CN 1202219 A ,B	16-12-1998
			DE 69606439 D1	02-03-2000
			DE 69606439 T2	07-09-2000
			EP 0879343 A1	25-11-1998
			ES 2144779 T3	16-06-2000
			WO 9717532 A1	15-05-1997
			JP 11511226 T	28-09-1999
			JP 3158444 B2	23-04-2001
			US 6345496 B1	12-02-2002
EP 0773354	A	14-05-1997	JP 9133032 A	20-05-1997
			DE 69616235 D1	29-11-2001
			DE 69616235 T2	27-06-2002
			EP 0773354 A1	14-05-1997
			US 5782087 A	21-07-1998
EP 0723805	A	31-07-1996	CN 1139020 A ,B	01-01-1997
			DE 69618357 D1	14-02-2002
			DE 69618357 T2	11-07-2002
			EP 0723805 A2	31-07-1996
			JP 9173782 A	08-07-1997
			KR 186852 B1	15-04-1999
			KR 191228 B1	15-06-1999
DE 19903533	A	10-08-2000	US 5783160 A	21-07-1998
			DE 19903533 A1	10-08-2000
			EP 1023935 A1	02-08-2000
			JP 2000271447 A	03-10-2000
US 2001002244	A		US 2001002244 A1	31-05-2001
JP 6271312	A	27-09-1994	JP 2881535 B2	12-04-1999

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 02/04274

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B01D53/94 F01N3/08 B01D53/32 C01C1/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01D F01N C01C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 802 315 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 22. Oktober 1997 (1997-10-22) Spalte 7, Zeile 34 - Spalte 9, Zeile 8 Spalte 20, Zeile 29 - Spalte 21, Zeile 29; Ansprüche; Abbildungen 1,5,7,10	1,14
Y		2-10,12, 13
X	EP 0 796 983 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 24. September 1997 (1997-09-24) Seite 20, Zeile 25 - Zeile 46 Seite 24, Zeile 52 - Seite 25, Zeile 26; Ansprüche; Abbildungen 1,3,6,21-23,28-30,36-38,42-44 -/--	1,14



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. September 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10/10/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Eijkenboom, A

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 02/04274

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 773 354 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 14. Mai 1997 (1997-05-14) Spalte 3, Zeile 33 -Spalte 9, Zeile 33; Abbildungen 1,4A,4B	1,14
X	EP 0 723 805 A (TOYOTA MOTOR CO LTD ;TOYODA CHUO KENKYUSHO KK (JP)) 31. Juli 1996 (1996-07-31) Seite 3, Zeile 30 -Seite 4, Zeile 21 Seite 6, Zeile 113 -Seite 7, Zeile 8; Abbildungen	1,14
Y	DE 199 03 533 A (DEGUSSA) 10. August 2000 (2000-08-10) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	2-6,8
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199443 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1994-346925 XP002214784 & JP 06 271312 A (HITACHI Zosen CORP), 27. September 1994 (1994-09-27) Zusammenfassung	7,9,10, 12,13

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 02/04274

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0802315	A	22-10-1997	JP 10002219 A DE 69713832 D1 EP 0802315 A2 KR 202811 B1 US 5974793 A	06-01-1998 14-08-2002 22-10-1997 15-06-1999 02-11-1999
EP 0796983	A	24-09-1997	JP 9317446 A EP 0796983 A1 US 5964088 A AU 696257 B2 AU 7339496 A CN 1202219 A ,B DE 69606439 D1 DE 69606439 T2 EP 0879343 A1 ES 2144779 T3 WO 9717532 A1 JP 11511226 T JP 3158444 B2 US 6345496 B1	09-12-1997 24-09-1997 12-10-1999 03-09-1998 29-05-1997 16-12-1998 02-03-2000 07-09-2000 25-11-1998 16-06-2000 15-05-1997 28-09-1999 23-04-2001 12-02-2002
EP 0773354	A	14-05-1997	JP 9133032 A DE 69616235 D1 DE 69616235 T2 EP 0773354 A1 US 5782087 A	20-05-1997 29-11-2001 27-06-2002 14-05-1997 21-07-1998
EP 0723805	A	31-07-1996	CN 1139020 A ,B DE 69618357 D1 DE 69618357 T2 EP 0723805 A2 JP 9173782 A KR 186852 B1 KR 191228 B1 US 5783160 A	01-01-1997 14-02-2002 11-07-2002 31-07-1996 08-07-1997 15-04-1999 15-06-1999 21-07-1998
DE 19903533	A	10-08-2000	DE 19903533 A1 EP 1023935 A1 JP 2000271447 A US 2001002244 A1	10-08-2000 02-08-2000 03-10-2000 31-05-2001
JP 6271312	A	27-09-1994	JP 2881535 B2	12-04-1999